



⑤2

Deutsche Kl.:

18M 1-01
39-55, 23/06

⑩

Offenlegungsschrift 1940 178

⑪

Aktenzeichen: P 19 40 178.6

⑫

Anmeldetag: 7. August 1969

⑬

Offenlegungstag: 4. März 1971

Ausstellungsriorität: —

⑩

Unionspriorität

⑪

Datum: —

⑫

Land: —

⑬

Aktenzeichen: —

⑭

Bezeichnung: Äthansulfonsäurederivate

⑮

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑰

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

⑲

Als Erfinder benannt: Walz, Klaus, Dr., 5090 Leverkusen; Baecker, Manfred, 5071 Bleicher; Quaedvlieg, Mathieu, Dr., 5670 Opladen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Vgl. Ber. - L. 45/73

1940178
FARBENFABRIKEN BAYER AG

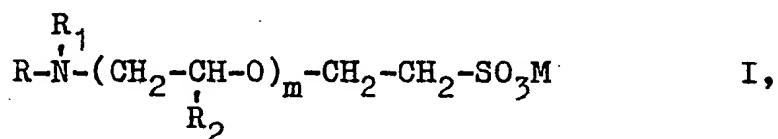
LEVERKUSEN-Bayerwerk

Patent-Abteilung B/Li

6. Aug. 1969

Äthansulfonsäurederivate

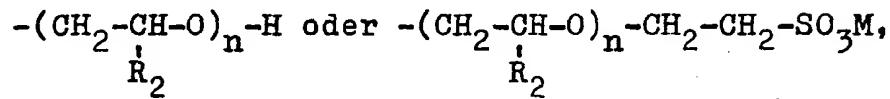
Die Erfindung betrifft Polyalkylenglykolätherketten aufweisende Äthansulfonsäureverbindungen der Formel



in der

R für einen C₁₂ - C₂₂-Alkyl-, einen C₁₂ - C₂₂-Alkenyl- oder C₁₂ - C₂₂-Cycloalkylrest,

R₁ für eine Methylgruppe oder eine der Gruppierungen

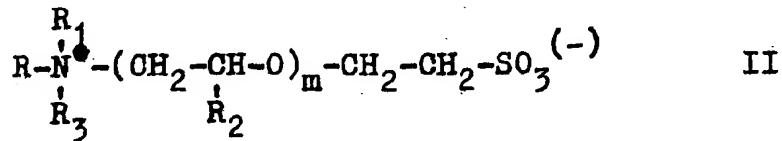


R₂ für Wasserstoff, eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe stehen,

M ein Kation bedeutet und

die Summe m + n eine Zahl von 5 - 70, vorzugsweise 15 - 50, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxid-einheiten Äthylenoxideinheiten sind,

bzw. deren Quaternierungsprodukte der Formel



in der R, R₁, R₂, m und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben und

R₃ für eine gegebenenfalls substituierte C₁ - C₈-Alkylgruppe oder Aralkylgruppe steht,

und ihre Verwendung als Färbereihilfsmittel beim Färben stickstoffhaltiger Fasermaterialien mit Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen.

Für R seien als C₁₂ - C₂₂-Alkylreste beispielsweise der Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl- und Docosylrest, als C₁₂ - C₂₂-Alkenylreste insbesondere der Octadecenylrest genannt. Als C₁₂ - C₂₂-Cycloalkylreste kommt vor allem der Abietylrest in Betracht.

Für M kommen als Kationen insbesondere die Alkalionen, wie das Natrium- und Kaliumion, die Erdalkalionen, wie das Calcium- und Magnesiumion, und die Ammoniumionen, wie das Ammoniumion oder die sich vom Mono-, Di- und Triäthanolamin ableitenden Ammoniumionen, in Betracht.

Für R₃ seien als gegebenenfalls substituierte C₁ - C₈-Alkylgruppen vor allem niedere Alkylgruppen, wie die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- oder sec.-Butylgruppe, ferner durch eine Hydroxy-, Carboxyl-, niedere Carbalkoxy- oder Carbonamidgruppe substituierte niedere Alkylreste, wie der 2-Hydroxyäthyl-, 1-Hydroxypropyl-2-, Carboxymethyl-, Carbäthoxymethyl-, Carbonamidomethylrest, genannt. Als gegebenenfalls substituierte Aralkylreste kommen vor allem der Benzyl-, 4-Methylbenzyl-, 4-Chlorbenzyl- und der 2-Hydroxy-2-phenyl-äthylrest in Betracht.

Als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen dienen Einwirkungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Äthylenoxid oder Mischungen aus Äthylenoxid und bis zu 20 %

höheren Alkylenoxiden, wie Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid, auf primäre oder sekundäre Amine oder solche tertiären Amine, die eine Hydroxylgruppe enthalten. Als Amine seien beispielsweise genannt: Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Arachylamin, Oleylamin, Abietylamin, Hexadecylmethylamin, Octadecylmethylamin, N-β-Hydroxyäthyl7-methyl-hexadecylamin, N-β-Hydroxyäthyl7-methyl-octadecylamin, N-β-Hydroxypropyl7-methyl-octadecylamin und N-β-Hydroxy-2-phenyl-äthyl7-methyl-octadecenylamin.

Als Vertreter der erfindungsgemäßen Polyglykolätherketten aufweisenden Äthansulfonsäureverbindungen bzw. deren Quaternierungsprodukte seien die Verbindungen der Formeln I und II genannt, in denen R, R₁, R₂, m und M die in der folgenden Tabelle angegebene Bedeutung haben:

R	R ₁	R ₂	R ₃	M	m	m+n
	CH ₃	H	-	Na	25	-
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-CH ₂ - 	-	35	-
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂	-	30	-
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	H	-	Na	-	33
C ₁₈ H ₃₅	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	H	-	Na	-	33
C ₁₈ H ₃₅	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂	-	25	-
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	H	-CH ₃	-	-	20
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ -CONH ₂	-	28	-
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ - 	-	35	-
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OH	-	30	-
C ₂₀ H ₃₁	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	H	-CH ₂ COONa	-	-	30
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,2% CH ₃ 95,8% H	-CH ₂ CONH ₂	-	30	-
C ₁₈ H ₃₇	-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	7,2%  92,8% H	-CH ₃	-	35	-

109810 / 2075

Le A 12 397

- 4 -

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. So lassen sich die Alkoxylierungsprodukte mit Natrium oder Natriummethylat in die entsprechenden Alkoholate überführen und anschließend mittels Chlor- oder Bromäthansulfonsäure zum Sulfonat umsetzen. Einfacher lassen sich die Verbindungen herstellen, wenn man die endständige Hydroxylgruppe der Polyglykolätherkette in Ester anorganischer Säuren, wie die der Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder der Schwefelsäure, oder in Ester organischer Sulfonsäuren, wie der Benzol- oder Toluolsulfonsäure, überführt und diese dann bei erhöhter Temperatur, zweckmäßigerweise bei 80 - 150° C, mit Natriumsulfit zur Umsetzung bringt.

Die gegebenenfalls vorzunehmende Quaternierung läßt sich in bekannter Weise mit üblichen Alkylierungsmitteln, wie z. B. Methyljodid, Dimethylsulfat, Äthylbromid, Diäthylsulfat, Äthylenglykohydrin, chloressigsaurer Natrium, Chloressigsäuremethylester, Chloracetamid oder Benzylchlorid, durchführen.

Das Färben der mit sauren Farbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen anfärbbaren Textilmaterialien in Gegenwart der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I oder II kann so durchgeführt werden, daß man das Färbegut in eine auf 40 - 50° C erwärmte Flotte einbringt, die die sauren Farbstoffe und/oder die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe, die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formeln I oder II und Säuren, z. B. Essigsäure, enthält, dann die Temperatur des Färbebades allmählich auf 100 - 130° C steigert und so lange auf dieser Temperatur hält, bis es erschöpft ist. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, das Färbegut mit einer wässrigen Flotte, die nur die Verbindungen der Formel I bzw. der Formel II und Säuren enthält, kurze Zeit bei 40 - 50° C

vorzubehandeln und erst dann der Flotte bei Temperaturen zwischen 40 und 98° C die Farbstoffe zuzusetzen, anschließend die Temperatur des Färbebades allmählich auf 100 - 130° C zu steigern und bis zur Baderschöpfung auf dieser Temperatur zu halten.

Die Mengen, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen den Färbebädern zugesetzt werden, können in weiten Grenzen schwanken; sie lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,25 - 3, vorzugsweise 0,5 - 1, Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Färbegutes, bewährt.

Das Färbeverfahren eignet sich für alle mit Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen anfärbbaren stickstoffhaltigen Fasermaterialien, insbesondere für natürliche Polyamide, wie Wolle und Seide, synthetische Polyamide, wie Hexamethylendiadipat, Poly- ϵ -caprolactam, Poly- ω -aminoundecansäure, basisch modifizierte Polyacrylnitrile sowie deren Mischungen untereinander sowie mit anderen Fasermaterialien, wie solchen aus nativer und regenerierter Cellulose, Polyacrylnitril, Polyurethanen oder Polyestern.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und II gelingt es, mit Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen anfärbbare Textilmaterialien in den verschiedensten Verarbeitungsformen, beispielsweise als Flocke, Kammzug, texturierte Fäden, Spinnkabel, Garn, Gewebe, Gewirke oder Vlies, mit Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen hervorragend gleichmäßig zu färben. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den bislang bekannten Egalisiermitteln besteht darin, daß sie für das Färben mit Säurefarbstoffen und mit 1:2-Metallkomplexfarbstoffen gleichermaßen geeignet sind und daher Textilmaterialien mit

Kombinationen aus Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen mit einem Hilfsmittel gefärbt werden können, ohne daß es zu Anrandung n der 1:2-Metallkomplexfarbstoffe und dadurch zu Unegalitäten kommt.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die angegebenen Farbstoffnummern beziehen sich auf die Angaben im Colour-Index, Band III, 2. Auflage (1956).

Beispiel 1

320 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 56 Teilen Methylstearylamin und 264 Teilen Äthylenoxid werden mit 23 Teilen Amidosulfonsäure versetzt und 5 Stunden bei 90° C gerührt. Zur Reaktionsmischung gibt man 52 Teile wasserfreies Natriumsulfit und 130 Teile Wasser und röhrt die Mischung 24 Stunden im Autoklaven bei 120 - 130° C. Das Reaktionsprodukt wird bei 70 - 80° C von der wäßrigen Phase abgetrennt. Es ist in Wasser klar löslich. Zum völligen Entfernen von Wasser und Salzen wird es im Vakuum eingeengt und in Äthanol aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Salzes und Abdestillieren des Alkohols bleibt das salzfreie Produkt zurück.

Beispiel 2

45 Teile des in Beispiel 1 hergestellten wasser- und salzfreien Produktes werden mit 3,4 Teilen Benzylchlorid versetzt und 5 Stunden bei 90 - 100° C gerührt.

Beispiel 3

40 Teile des in Beispiel 1 hergestellten wasser- und salzfreien Produktes werden mit 2,2 Teilen Chloracetamid versetzt und 10 Stunden bei 90 - 100° C gerührt.

Beispiel 4

116 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 327 Teilen N-/Hydroxy-äthyl7-methyl-stearylamin und 840 Teilen Äthylenoxid werden

mit 11,5 Teilen Amidosulfonsäure versetzt und 5 Stunden bei 90° C gerührt. Zur Reaktionsmischung gibt man 25 Teile wasserfreies Natriumsulfit und 70 Teile Wasser und röhrt 12 Stunden bei 130 - 135° C im Autoklaven. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf 90° C ab, trennt die organische Phase ab und versetzt sie mit 12,5 Teilen Benzylchlorid und röhrt 5 Stunden bei 90° C. Das erhaltene Produkt, das noch Wasser enthält, löst sich klar in Wasser.

Beispiel 5

137 Teile eines durch Umsetzung von 269 Teilen Stearylamin mit 1 100 Teilen Äthylenoxid erhaltenen Produktes werden bei 90° C mit 11,5 Teilen Amidosulfonsäure versetzt und 5 Stunden bei 90° C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 25 Teilen wasserfreiem Natriumsulfit und 70 Teilen Wasser versetzt und 15 Stunden bei 135° C im Autoklaven gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum von Wasserresten befreit. Dann werden 12 Teile Benzylchlorid zugesetzt und 5 Stunden bei 90° C gerührt. Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Alkohol, Abtrennen des Salzes und Abdestillieren des Alkohols wird ein salzfreies Produkt erhalten, das sich in Wasser klar löst.

Beispiel 6

318 Teile des Umsetzungsproduktes von 267 Teilen Oleylamin mit 1 320 Teilen Äthylenoxid werden mit 20 Teilen Harnstoff und 41 Teilen Amidosulfonsäure 5 Stunden bei 90 - 100° C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit der Lösung von 102 Teilen wasserfreiem Natriumsulfit in 460 Teilen Wasser versetzt und 12 Stunden bei 120 - 130° C im Autoklaven gerührt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum von Wasser befreit und durch Extraktion mit Methanol vom Salz befreit. Nach dem Abdestillieren des Methanols werden 18 Teile Chloracetamid zugegeben und 10 Stunden bei 90 - 100° C gerührt. Man erhält ein in Wasser klar lösliches Produkt.

Beispiel 7

9

332 Teile eines Produktes, das durch Umsetzung von 56 Teilen Methylstearylamin mit 12 Teilen Propylenoxyd und anschließend mit 264 Teilen Äthylenoxyd erhalten wurde, werden mit 23 Teilen Amidosulfonsäure versetzt und 5 Stunden bei 90°C gerührt. Zur Reaktionsmischung gibt man 52 Teile wasserfreies Natriumsulfit und 130 Teile Wasser und röhrt die Mischung 24 Stunden im Autoklaven bei 120-130°C. Das Reaktionsprodukt wird bei 80°C von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit 18,7 Teilen Chloracetamid versetzt und 10 Stunden bei 90°C gerührt. Zum völligen Entfernen von Wasser und Salzen wird das Produkt im Vakuum eingeengt und in Methanol aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Salzes und Abdestillieren des Methanols bleibt das wasserlösliche Produkt zurück.

Beispiel 8

Wollgarnstränge werden bei 50°C im Flottenverhältnis 1 : 30 in eine Färbeflotte eingebracht, die im Liter

2 g Natriumsulfat (kalziniert),

1 g Eisessig,

0,13 g 1:2-Chromkomplex des Azofarbstoffs Anthranilsäure
 → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und

0,3 g des in Beispiel 3 beschriebenen Produktes enthält. Man erhitzt das Färbebad innerhalb 30 Minuten auf 100°C und hält es anschließend 30 Minuten auf dieser Temperatur. Dann setzt man dem Färbebad

0,05 g Farbstoff Nr. 61 135

zu und erhitzt es weitere 30 Minuten auf 100°C. Man erhält trotz des bei Kochtemperatur vorgenommenen Farbstoff-Nachsatzes eine ausgezeichnet gleichmäßige Grünfärbung.

Anstelle des verwendeten Hilfsmittels wurde mit gleichem Erfolg die gleiche Menge eines der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Produkte eingesetzt.

Beispiel 9

"V

Auf Kreuzspulen aufgewickeltes Wollkammgarn wird im Flottenverhältnis 1 : 15 5 - 10 Minuten mit einer Flotte behandelt, die im Liter

2 g Natriumsulfat (kalziniert) und

1 g Eisessig

enthält. Man erhitzt die Flotte innerhalb von etwa 15 Minuten auf 100° C und setzt dann bei dieser Temperatur

0,6 g des in Beispiel 1 beschriebenen Produktes und nach weiteren 5 Minuten

0,7 g 1:2-Chromkomplex des Azofarbstoffs 2-Amino-4-äthylsulfonylphenol \longrightarrow 1-Äthylsulfonyl-amino-7-hydroxy-naphthalin

dem Färbebad zu. Man färbt 60 Minuten bei Kochtemperatur und erhält, obwohl der in saurer Lösung schwer egalisierende Farbstoff bei Kochtemperatur zugegeben wurde, eine ausgezeichnete gleichmäßige Graufärbung.

Beispiel 10

Garn aus Polyhexamethylendiaminadipat wird im Flottenverhältnis 1 : 15 etwa 10 Minuten bei 50° C mit einer Flotte behandelt, die im Liter

0,3 g Trinatriumphosphat,

0,6 g des in Beispiel 4 beschriebenen Produktes und

0,7 g 1:2-Chromkomplex des Azofarbstoffs 2-Amino-4-äthylsulfonylphenol \longrightarrow 1-Äthylsulfonylamino-7-hydroxy-naphthalin

enthält. Man erhitzt das Färbebad innerhalb 15 Minuten auf 100° C und hält es 60 Minuten auf dieser Temperatur. Es wird eine ausgezeichnete gleichmäßige Graufärbung erhalten.

Mit gleichem Erfolg wurde anstelle des verwendeten Hilfsmittels die gleiche Menge des in Beispiel 5 beschriebenen Hilfsmittels eingesetzt.

Beispiel 11

In einem offenen, runden Färbeapparat wird eine Flotte angesetzt, die im Liter

2 g Natriumsulfat (kalziniert),

0,8 g Eisessig,

0,5 g Farbstoff Nr. 61 590,

0,25 g 1:2-Chromkomplex des Azofarbstoffs Anthranilsäure
→ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und

0,5 g des in Beispiel 3 beschriebenen Produktes enthält. Nach Erhitzen der Flotte auf 50° C bringt man einen mit loser Wolle gefüllten Materialträger in den Färbeapparat ein. Die Wollmenge ist so bemessen, daß ein Flottenverhältnis von 1 : 20 resultiert. Das Färbebad wird innerhalb von 45 Minuten auf 100° C erhitzt und 60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine hervorragend gleichmäßige Gelbgrünfärbung.

Mit gleichem Erfolg wurden anstelle des verwendeten Produktes die gleiche Menge eines der in den Beispielen 1, 2, 6 und 7 beschriebenen Produkte eingesetzt.

Beispiel 12

Ein mit 2,5 % des 1:2-Chromkomplexes des Azofarbstoffs 2-Amino-4-äthylsulfonyl-phenol → 1-Äthylsulfonylamino-7-hydroxy-naphthalin unegal gefärbtes Wollgewebe wird auf der Haspelkufe im Flottenverhältnis 1 : 40 bei Kochtemperatur 45 Minuten mit einer Flotte behandelt, die im Liter

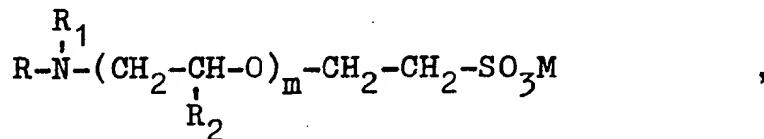
2 g Natriumsulfat (kalziniert),

0,7 g Eisessig,

0,07 g des oben genannten 1:2-Chromkomplex-Farbstoffs und

0,25 g des in Beispiel 1 beschriebenen Produktes enthält. Durch diese Behandlung wird das vorher ungleichmäßig angefärbte Wollgewebe vollkommen ausegalisiert.

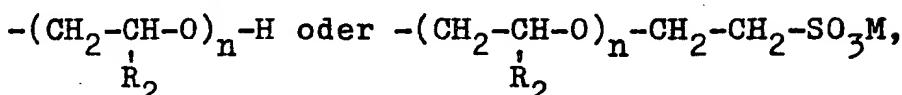
1) Polyalkylenglykolätherketten aufweisende Äthansulfonsäureverbindungen der Formel



in der

R für einen $C_{12} - C_{22}$ -Alkyl-, $C_{12} - C_{22}$ -Alkenyl- oder $C_{12} - C_{22}$ -Cycloalkylrest,

R_1 für eine Methylgruppe oder eine der Gruppierungen

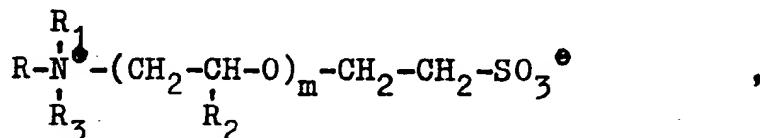


R_2 für Wasserstoff, eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe stehen,

M ein Kation bedeutet und

die Summe $m + n$ eine Zahl von 5 - 70 bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxideinheiten Äthylenoxid-einheiten sind,

bzw. deren Quaternierungsprodukte der Formel



in der R, R_1 , R_2 , m und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben und

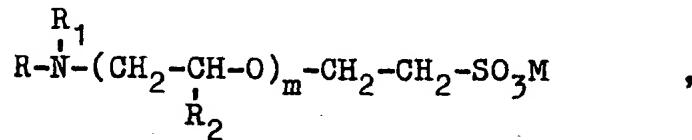
R_3 für eine gegebenenfalls substituierte $C_1 - C_8$ -Alkylgruppe oder Aralkylgruppe steht.

2) Polyalkylenglykolätherketten aufweisende Äthansulfonsäureverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 , M und R_3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

13

R für einen C₁₆ - C₂₀-Alkyl- oder
C₁₆ - C₂₀-Alkenylrest steht,
R₂ Wasserstoff bedeutet und
die Summe m + n eine Zahl von 15 - 50 ist.

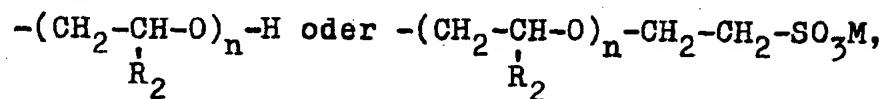
3) Verwendung Polyglykolätherketten aufweisender Äthansulfonsäureverbindungen der Formel



in der

R für einen C₁₂ - C₂₂-Alkyl-, C₁₂ - C₂₂-Alkenyl- oder C₁₂ - C₂₂-Cycloalkylrest,

R₁ für eine Methylgruppe oder eine der Gruppierungen

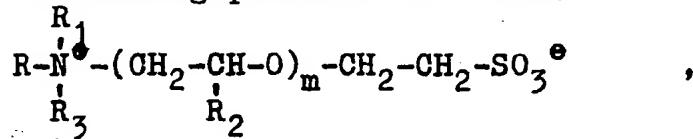


R₂ für Wasserstoff, eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe stehen,

M ein Kation bedeutet und

die Summe m + n eine Zahl von 5 - 70 bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 80 % der im Molekül enthaltenen Alkylenoxideinheiten Äthylenoxideinheiten sind,

bzw. deren Quaternierungsprodukte der Formel

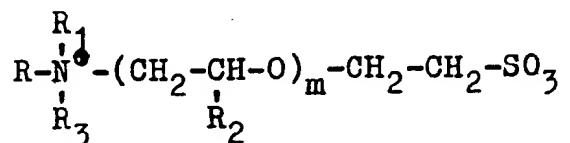
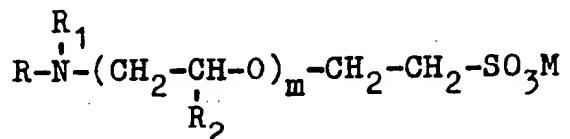


in der R, R₁, R₂, m und n die vorstehend angegebene Bedeutung haben und

R₃ für eine gegebenenfalls substituierte C₁ - C₈-Alkylgruppe oder Aralkylgruppe steht,

beim Färben stickstoffhaltiger Fasermaterialien mit Säurefarbstoffen und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen.

4) Verwendung Polyglykolätherketten aufweisender Athan-sulfonsäureverbindungen der Formeln



in denen R_1 , M und R_3 die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben und

R für einen $C_{16} - C_{20}$ -Alkyl- oder $C_{16} - C_{20}$ -Alkenylrest steht,

R_2 Wasserstoff bedeutet und

die Summe $m + n$ eine Zahl von 15 - 50 ist.

